

STÉRÉOCHIMIE DES RÉACTIONS DU TRIPHÉNYLGERMYLLITHIUM ET DES GERMYLLITHIUMS ASYMÉTRIQUES SUR LES CHLORO- ET LES ALKOXY-GERMANES

SYNTHÈSE DE DIGERMANES OPTIQUEMENT ACTIFS

FRANCIS CARRÉ et ROBERT CORRIU

Laboratoire des Organométalliques, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier Cedex (France)

(Reçu le 18 juin 1973)

Summary

The stereochemistry of nucleophilic substitution of chloro- and alkoxy-germanes by germyllithium reagents, $R_3\text{GeLi}$ ($R_3 = \text{Ph}_3, \text{MePhNp}$ or $i\text{-PrPhNp}$) has been studied. The behaviour of the electrophilic asymmetric germanium atom (in $R_3\text{GeCl}$ or $R_3\text{GeOR}'$) and that of the nucleophilic germanium atom (in $R_3\text{GeLi}$) during the reaction are examined. A selective route to the *threo* and *meso* isomers of the digermanes $(\text{MePhNpGe})_2$ and $(i\text{-PrPhNpGe})_2$ is described.

The germyllithium reagents retain their configuration whilst inversion occurs for the chloro- and alkoxy-germanes.

Résumé

Nous avons examiné la stéréochimie de la substitution nucléophile des organogermanes fonctionnels (chloro- ou alkoxy-germanes) par les germyllithiums Ph_3GeLi , MePhNpGeLi et $i\text{-PrPhNpGeLi}$. Cette étude précise le comportement du germanium asymétrique électrophile ($R_3\text{GeCl}$ et $R_3\text{GeOR}'$) pendant la substitution et aussi celui du germanium nucléophile ($R_3\text{GeLi}$; $R_3 = \text{MePhNp}$ ou $i\text{-PrPhNp}$). Nous avons pu ainsi préparer sélectivement les isomères *méso* et *thréo* des digermanes $(\text{MePhNpGe})_2$ et $(i\text{-PrPhNpGe})_2$.

Dans tous les cas observés, les germyllithiums conservent leur configuration pendant la réaction mais provoquent l'inversion de configuration des chloro- ou des alkoxy-germanes.

Introduction

Les réactions des germyllithiums sont connues pour être stéréospécifiques [1,2]. La stéréochimie observée est toujours la rétention de la configuration de

l'atome de germanium. De notre côté, il nous a semblé intéressant d'étudier le comportement des germyllithiums en tant que réactifs vis à vis des chloro- et des alcoxy-germanes afin de comparer leurs propriétés à celles des organolithiens. En effet, des études menées dans notre groupe sur la stéréochimie et le mécanisme des réactions de couplage des organosilanes et des organogermanes avec les organométalliques, nous ont amené à proposer que la stéréochimie dépend de la dureté ou de la mollesse relatives du radical de l'organométallique [3,4]

Les organométalliques de "type dur" au sens de la théorie de Pearson [5] réagissent de préférence avec rétention de configuration. Ils provoquent l'inversion dans les réactions avec les chlorogermanes mais la rétention de configuration est observée avec les alcoxygermanes.

Les organométalliques de "type mou" (à charge délocalisée; comme l'allyl- ou le benzyl-lithium) provoquent plutôt l'inversion de configuration dans tous les cas.

Il était intéressant de voir si ce comportement pouvait être étendu aux anions de type métallique tels que les germyllithiums.

Résultats et discussion

(1) Réactions du triphénylgermyllithium sur des organogermanes fonctionnels asymétriques

Le triphénylgermyllithium, Ph_3GeLi , réagit facilement sur les chloro-, les méthoxy- ou les menthoxy-germanes dans l'éther à température ambiante pour conduire à des digermanes. Le Tableau 1 donne les rotations spécifiques observées pour le (triphénylgermyl)isopropylphényl-1-naphtylgermane et le (triphénylgermyl)méthylphényl-1-naphtylgermane obtenus par ces réactions.

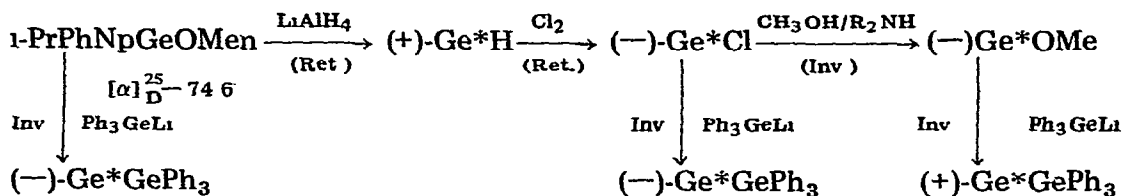
Il est très probable que Ph_3GeLi substitue les chlorogermanes (-)-i-Pr-PhNpGeCl et (-)-MePhNpGeCl avec inversion de la configuration. En effet, toutes les substitutions actuellement connues se font sur les chlorogermanes avec inversion de la configuration, et ceci quel que soit le réactif employé LiAlH_4 , organométalliques RLi et RMgX saturés ou de type allylique ou benzylique [6]. Si nous supposons, comme il semble raisonnable de la faire, que l'inversion de configuration se produit encore avec Ph_3GeLi , alors nous pouvons établir la stéréochimie des autres réactions par le Schéma 1.

TABLEAU 1
REACTIONS DE Ph_3GeLi SUR DES ORGANOGERMANES ASYMETRIQUES

Composé de départ ^a	$[\alpha]_D^{25}$ (Solvant) (°)	Digermane obtenu	$[\alpha]_D^{25}$ (C_6H_6) (°)
i-PrPhNpGeCl	- 8.4 (C_6H_6)	i-PrPhNpGeGePh ₃	-2.45
i-PrPhNpGeOMen	-74.6 (C_6H_6)	i-PrPhNpGeGePh ₃	-2.06
i-PrPhNpGeOCH ₃	- 3.2 (C_6H_6)	i-PrPhNpGeGePh ₃	+1.07
MePhNpGeCl	- 4.0 (C_6H_6)	MePhNpGeGePh ₃	+7.63
MePhNpGeOMen	-49.0 (C_6H_{12})	MePhNpGeGePh ₃	+7.50

^aNp = naphtyl Men = menthyl

SCHÉMA 1



Le chlorogermane et le menthoxygermane ont la même configuration et conduisent tous les deux au (–)-digermane. Les deux réactions se font par conséquent avec la même stéréochimie : le menthoxygermane réagit donc avec le triphénylgermyllithium avec inversion de la configuration. Le méthoxygermane, de configuration opposée au chlorogermane conduit à l'autre digermane énantiomère (+)-1-PrPhNpGe*GePh₃ : la stéréochimie de la réaction est donc ici encore l'inversion de la configuration.

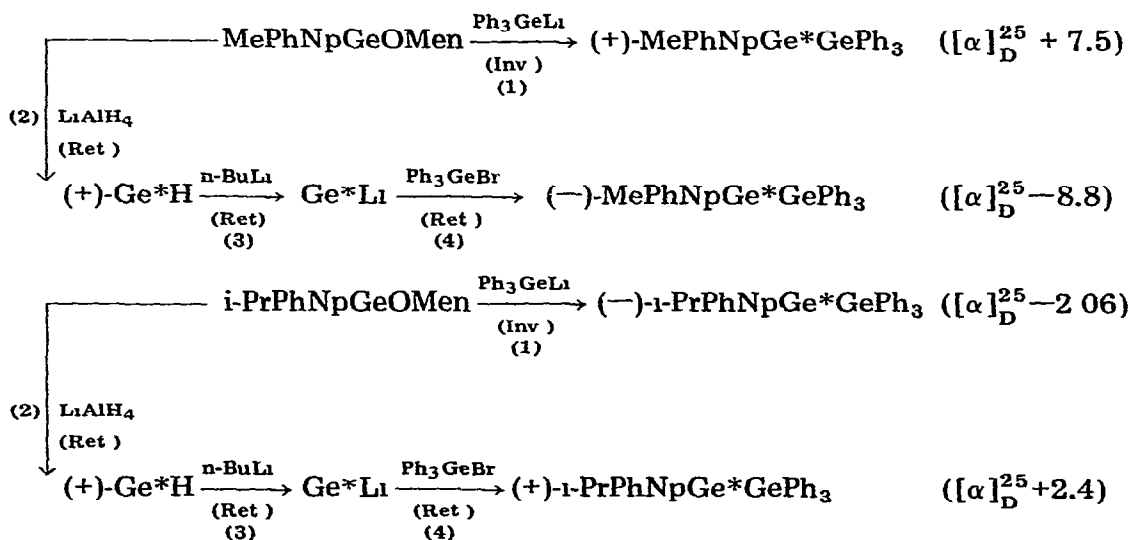
Les résultats observés dans le cas des méthylphényl-1-naphtylchloro- et menthoxy-germanes sont comparables : ces composés conduisent tous les deux au (+)-(triphénylgermyl)méthylphényl-1-naphtylgermane. Nous avons donc là encore des réactions correspondant à l'inversion de configuration.

De façon générale, le triphénylgermyllithium provoque par conséquent l'inversion de configuration sur les organogermanes asymétriques fonctionnels.

(2) Réactions des germyllithiums asymétriques sur le triphénylbromogermane

Les digermanes précédemment obtenus peuvent encore être synthétisés par une autre voie comme le montre le Schéma 2, mais, dans ce cas, nous obtenons les énantiomères de configuration opposée.

SCHÉMA 2



Puisque Ph₃GeLi réagit sur la liaison germanium-alcoxy avec inversion (réactions 1), le bilan stéréochimique des étapes (2), (3) et (4) conduisant aux

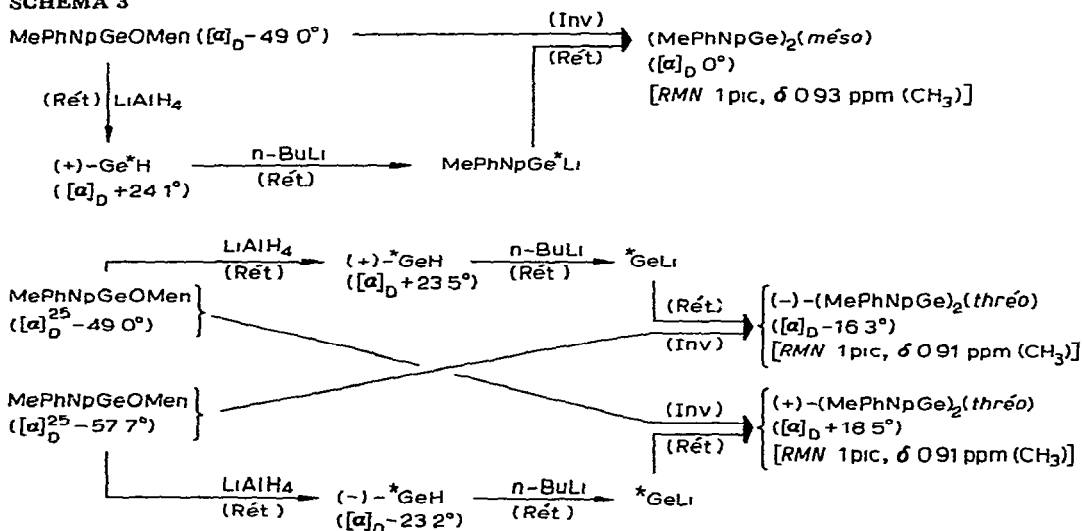
digermanes de configuration opposée est la rétention de configuration. La réduction des menthoxygermanes par LiAlH_4 dans l'éther ainsi que la métallation des germanes par $n\text{-BuLi}$ [1,7] sont déjà connues pour se faire avec rétention de la configuration; il s'ensuit que le passage du germyllithium au digermane (réaction 4) s'effectue aussi avec rétention.

Cette propriété des germyllithiums à conserver leur configuration a déjà été observée dans la littérature: le méthyl- et l'éthylphényl-1-naphtylgermyllithium réagissent avec rétention en présence de nombreux composés: anhydride carbonique, eau, aldéhydes, cétones, chlorures et bromures d'alkyle [1,2,8].

(3) Réactions des germyllithiums asymétriques sur les chloro- et les alcoxygermanes asymétriques et synthèse de digermanes optiquement actifs

Les résultats obtenus dans ces réactions sont reportés au Schéma 3 en ce qui concerne les digermanes dérivés du méthylphényl-1-naphtylgermane.

SCHÉMA 3



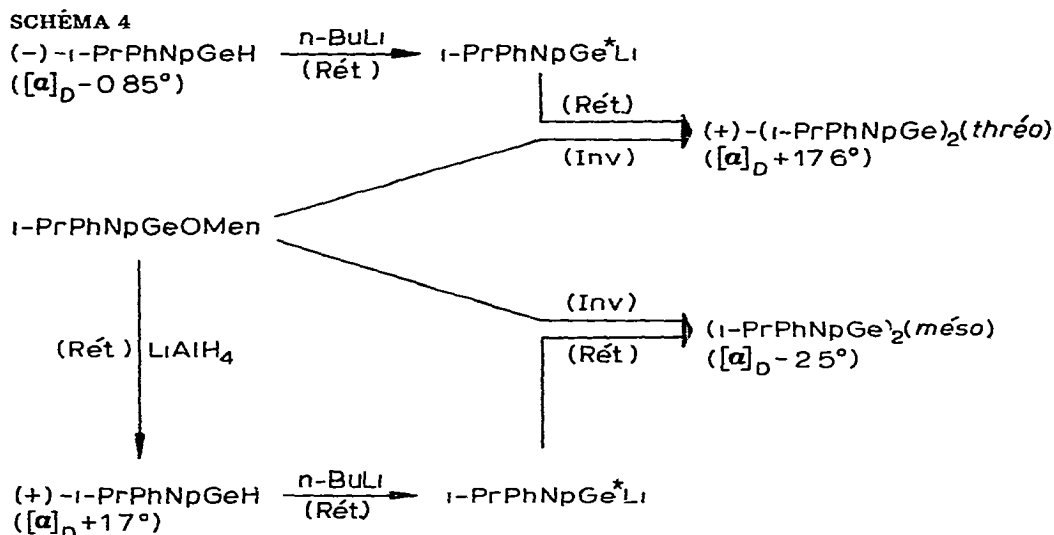
Pour chaque réaction de formation des digermanes $(\text{MePhNpGe})_2$, nous avons pu identifier les isomères du type *thréo* et *érythro* (ou leur mélange) par la différence de leurs spectres de RMN. Ainsi on peut observer deux pics d'intensité égale à δ 0.91 et 0.93 ppm dans le produit de la réaction du germyllithium MePhNpGeLi (provenant du germane $[\alpha]_D +24.1^\circ$) avec le bromogermane racémique MePhNpGeBr . Ces signaux correspondent aux méthyles des isomères *thréo* et *méso* formés en quantité égale au cours de la réaction.

La réaction du germyllithium sur le menthoxygermane $[\alpha]_D -49.0^\circ$, de même configuration, donne un digermane possédant en RMN un seul signal et dont la rotation spécifique est nulle. Ce diastéréoisomère unique ne peut donc correspondre qu'à l'isomère *méso*.

Les digermanes $[\alpha]_D +18.5^\circ$ et $[\alpha]_D -16.3^\circ$ présentent eux aussi un signal unique en RMN pour δ 0.91 ppm. Ces composés, doués d'activité optique correspondent donc respectivement aux isomères (+)-*thréo* et (-)-*thréo*.

Il est intéressant de souligner l'excellente stéréosélectivité de ces réactions qui se remarque surtout dans la formation du diastéréoisomère *méso*. le composé obtenu ne présente pas de rotation pour la raie D du sodium et une valeur peu significative à 365 nm: $[\alpha]_{365} +2.1^\circ$ (composé *thréo*: $[\alpha]_{365} \geq 140^\circ$).

Des réactions comparables à celles décrites ci-dessus ont été observées avec l'isopropylphényl-1-naphtylgermane, comme le montre le Schéma 4.

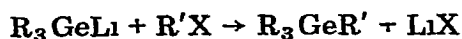


Les isomères des digermanes du type $(i\text{-PrPhNpGe})_2$ ne se différencient pas par RMN, le signal de l'hydrogène $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ étant déjà un multiplet dans les composés plus simples tels que $i\text{-PrPhNpGeCl}$. Cependant, les rotations spécifiques mesurées sont comparables à celles des digermanes du type $(\text{MePhNpGe})_2$. Ainsi le composé $[\alpha]_D +17.6^\circ$ obtenu à partir du germane $(-)\text{-}i\text{-PrPhNpGeH}$ de faible pureté optique ($[\alpha]_D - 0.85^\circ$; maximum -1.8°) est à rapprocher du digermane $[\alpha]_D +18.5^\circ$ obtenu à partir de $(-)\text{-MePhNpGeH}$ ($[\alpha]_D - 23.2^\circ$).

La réaction du germane $(+)\text{-}i\text{-PrPhNpGeH}$ sur le menthoxygermane de même configuration a conduit deux fois à un digermane de rotation $[\alpha]_D -2.7^\circ$ et $[\alpha]_D -2.5^\circ$. La stéréosélectivité est donc moins bonne dans ce cas que pour les digermanes $(\text{MePhNpGe})_2$. La présence du THF explique cette différence: il est nécessaire à une bonne métallation de $i\text{-PrPhNpGeH}$ par le butyllithium* et provoque très certainement une baisse de la stéréosélectivité dans la réaction du germyllithium.

(4) Réactions des iodures d'alkyle sur les germyllithiums asymétriques

Les germyllithiums réagissent sur les halogénures d'alkyle pour donner un germane tétrasubstitué.

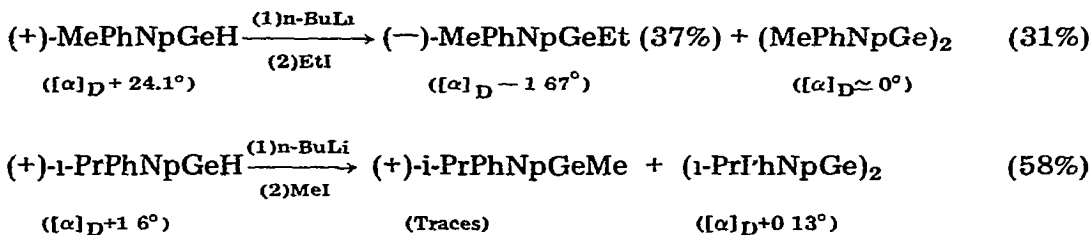


* Cf. partie Expérimentale: nous avons en outre observé que la présence d'un solvant plus nucléophile tel que la TMEDA provoque une baisse supplémentaire de la stéréosélectivité et ceci pour les deux germyllithiums MePhNpGeLi et $i\text{-PrPhNpGeLi}$.

Cette réaction a été étudiée par Eaborn et coll. [8], qui ont montré que la stéréochimie est généralement la rétention de configuration pour les chlorures et bromures d'alkyle. Les iodures conduisent par contre à l'inversion [8,9].

Nous avons repris cette réaction avec le méthyl- et l'isopropylphényl-1-naphtylgermyllithium. Il est important de noter que nous avons observé une formation appréciable de digermane dans les deux cas comme le montre le Schéma 5.

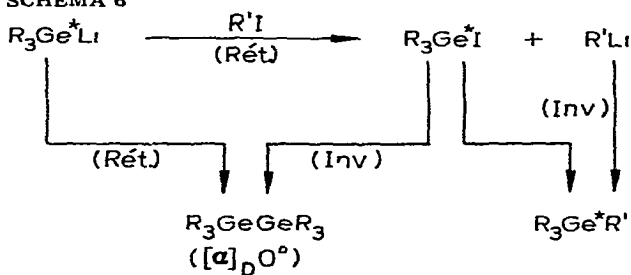
SCHEMA 5



Les digermanes obtenus ont une rotation spécifique nulle ou très faible. Le composé $(\text{MePhNpGe})_2$ a de plus un signal unique en RMN à δ 0.93 ppm pour les méthyles: c'est donc l'isomère *méso*. Il est très probable que le digermane $(\text{i-PrPhNpGe})_2$ ($[\alpha]_D + 0.13^\circ$) corresponde aussi à un mélange où le diastéréoisomère *méso* est largement prépondérant.

L'obtention de ces isomères *méso* illustre l'explication avancée par Eaborn et coll. [8]. Ces auteurs expliquent l'inversion globale dans les réactions sur les iodures d'alkyle par la formation intermédiaire d'un iodogermane avec rétention; l'iodogermane subit ensuite une substitution nucléophile avec inversion de configuration (cf Schéma 6).

SCHEMA 6



($\text{R}_3 = \text{Me, Ph, Np}$ ou i-Pr, Ph, Np)

Le digermane obtenu ne peut donc avoir d'activité optique, la rotation observée, pratiquement nulle, prouve la haute stéréosélectivité du processus réactionnel ci-dessus.

Conclusion

Dans ce travail, nous avons étendu aux anions métalliques l'étude commencée avec les réactifs RLi ou RMgX à anions R carbonés. Nous avons pu

montrer que l'anion triphénylgermyle ($R = Ph_3Ge$) ou les anions asymétriques ($R = MePhNpGe$ et $1-PrPhNpGe$) provoquent dans tous les cas l'inversion de la configuration des chloro-, des méthoxy- ou des menthoxy-germanes.

L'inversion observée sur les alcoxygermanes est un fait très intéressant. Cela montre que les conclusions tirées et les classifications faites avec les dérivés carbonés peuvent être étendues au cas des anions métalliques. R_3GeLi peut en effet être considéré comme un anion *mou* du fait de son rayon de covalence beaucoup plus élevé que celui du carbone. Il présente effectivement vis à vis des organogermanes le comportement d'un anion carboné "*mou*".

Il faut toutefois souligner la différence essentielle qui existe entre les germyllithiums et les réactifs carbonés "*mous*" tels que le benzhydryllithium, Ph_2CHLi . On a pu montrer que les organométalliques de ce type possèdent une géométrie sp^2 qui permet la stabilisation de l'anion par conjugaison [10]. L'anion des germyllithiums doit nécessairement conserver le caractère tétraédrique car il garde sa configuration dans toutes les réactions et ne se racémise pas en solution malgré l'adjonction de solvants basiques tels que le THF.

Le caractère "*mou*" et la géométrie de type sp^3 sont par conséquent les deux facteurs essentiels à considérer dans toutes les réactions des germyllithiums.

Partie expérimentale

(1) Préparation des germyllithiums

On prépare d'abord une solution de n-butyllithium dans l'éther à partir de bromure de butyle redistillé et de lithium en excès (3 éq.). La solution est soigneusement décantée et stockée sous atmosphère inerte à $-30^\circ C$. On dose le butyllithium avant l'emploi par iodométrie.

Pour la métallation du triphénylgermane, nous avons repris les indications de Gilman et Gerow [11]. La solution de triphénylgermyllithium obtenue est jaune très pâle. Elle est utilisée 20 minutes après sa préparation.

(2) Réactions du triphénylgermyllithium avec les chloro- et les alcoxy-germanes asymétriques

MePhNpGeCl La chloration de 520 mg (1.8 mmol) du germane (+)-Me-PhNpGeH $[\alpha]_D +24.1^\circ$ (C_6H_{12}) donne le chlorogermane $[\alpha]_D -4.0^\circ$ (C_6H_6). La solution benzénique du chlorogermane est versée à la seringue dans une solution étherée de 3.2 mmol de Ph_3GeLi maintenue à $-18^\circ C$. Il apparaît une coloration brune puis le milieu réactionnel se décolore rapidement. On peut filtrer un précipité de 575 mg d'un composé F. 300 - $318^\circ C$, qui est identifié à l'hexaphényldigermane (F_{me} 305 - $325^\circ C$). Le milieu réactionnel restant est hydrolysé en présence d'acide chlorhydrique. Après extraction au benzène et séchage par $MgSO_4$, la chromatographie sur colonne d'alumine neutre (éluant éther de pétrole/benzène 9/1 puis 7/3) permet d'éliminer des traces de triphénylgermane, Ph_3GeH , et de recueillir 538 mg (rdt 51%) de méthylphényl-1-naphtyl(triphénylgermyl)germane $MePhNpGeGePh_3$. Ce digermane cristallise dans l'hexane; on obtient 476 mg de cristaux F. 156 - $158.5^\circ C$ et une huile (60 mg).

Rotations spécifiques cristaux: $[\alpha]_D^{25} +8.46^\circ$, $[\alpha]_{365}^{25} +44.8^\circ$ (C_6H_6); huile: $[\alpha]_D^{25} +1.31^\circ$, $[\alpha]_{365}^{25} +6.84^\circ$.

IR et RMN: Par rapport aux spectres du chlorogermane MePhNpGeCl, on note l'intensité plus forte des bandes dues aux noyaux phényles.

Analyse: Trouvé C, 70.43; H, 4.99; Ge, 24.70. C₃₅H₃₀Ge₂ calc. · 70.56; H, 5.07; Ge, 24.37%

MePhNpGeOMen On met en réaction 630 mg (1.4 mmol) de menthoxygermane $[\alpha]_D -49.0^\circ$ (C₆H₁₂) avec 1.1 mmol de Ph₃GeLi dans 12 ml d'éther anhydre à température ambiante. Après 45 minutes d'agitation, on extrait et l'on chromatographie comme ci-dessus. On recueille 125 mg (rdt. 19%) de digermane MePhNpGeGePh₃ $[\alpha]_D^{25} +7.50^\circ$ RMN· spectre superposable au digermane précédemment obtenu. La recristallisation (hexane) donne des cristaux $[\alpha]_D^{25} +8.45^\circ$

i-PrPhNpGeCl. On verse une solution benzénique de 1.53 g (4.3 mmol) de chlorogermane (–)-i-PrPhNpGeCl $[\alpha]_D^{25} -8.4$ (C₆H₆) à 3.2 mmol de Ph₃GeLi dans l'éther à température ambiante. L'éther reflue, le milieu réactionnel devient brun puis se décolore. On filtre 570 mg d'hexaphényldigermane F. 298 - 320°C. Après hydrolyse et purification habituelles on recueille 685 mg (rdt. 34%) d'isopropylphényl-1-naphtyl(triphénylgermyl)-germane i-PrPhNpGePh₃. Le composé recristallise dans l'hexane.

Cristaux · 420 mg, F. 154.5–155°C; $[\alpha]_D^{25} -0.67^\circ$ (C₆H₆), huile 260 mg, $[\alpha]_D^{25} -5.28^\circ$, $[\alpha]_{365}^{25} -18.2^\circ$

IR· Augmentation d'intensité des vibrations $\nu(\text{Ge-Ph})$ à 1420 et 1080 cm⁻¹ par rapport au spectre du chlorogermane.

RMN: Un massif de δ 6.7–7.9 ppm (aromatiques); un multiplet centré à δ 2.24 (CH) et un doublet à 1.23 ppm [(CH₃)₂] (solvant CDCl₃)

Analyse: Trouvé. C, 71.39, H, 5.50; Ge, 23.22. C₃₇H₃₄Ge₂ calc.. C, 71.23; H, 5.50, Ge, 23.27%

i-PrPhNpGeOMen On fait agir pendant 1.5 h, 2.32 mmol de menthoxygermane $[\alpha]_D -74.6^\circ$ (C₆H₆) avec 2.27 mmol de Ph₃GeLi. On recueille 384 mg de digermane i-PrPhNpGeGePh₃ (rdt. 27%) identifié au composé précédent par son spectre de RMN. $[\alpha]_D^{25} -2.06$ (C₆H₆) Le composé solide obtenu (F. 150 - 153°C) n'a pas été recristallisé.

i-PrPhNpGeOCH₃. On ajoute la solution de Ph₃GeLi (2.7 mmol) au méthoxygermane $[\alpha]_D -3.2^\circ$ (C₆H₆) en excès (1.96 g, 5.6 mmol). Après coloration en orange, le milieu réactionnel se décolore lentement en 30 minutes. La chromatographie donne le digermane i-PrPhNpGeGePh₃ $[\alpha]_D +1.07^\circ$ (cristaux $[\alpha]_D +0.13^\circ$, huile $[\alpha]_D +4.70^\circ$) Rendement calculé à partir de Ph₃GeLi 89%. Même spectre de RMN que les deux digermanes précédents.

(3) Réactions des germyllithiums asymétriques avec le triphénylbromogermane

Méthylphényl-1-naphtylgermyllithium. Dans 2 ml d'éther anhydre, on dissout 123 mg (0.42 mmol) du germane (+)-MePhNpGeH, $[\alpha]_D^{25} +24.1^\circ$ (C₆H₁₂). On ajoute sous atmosphère inerte 0.8 ml de n-BuLi (0.6 N) et l'on agite 20 minutes à 23°C. L'adjonction de 200 mg de Ph₃GeBr dissous dans le minimum de benzène provoque la décoloration immédiate du milieu réactionnel. La chromatographie sur couche mince indique que l'on a une petite quantité de germane non consommé et l'apparition de polymères en plus du digermane formé. Après hydrolyse acide et extraction au benzène, la chromatographie sur colonne (alumine) donne 89 mg (rdt. 30%) de digermane MePhNpGeGePh₃. F. 157.5 - 158°C; $[\alpha]_D^{25} -8.8^\circ$ (C₆H₆) La recristallisation

dans l'hexane n'affecte pas le point de fusion mais augmente la rotation spécifique: $[\alpha]_D^{25} -9.2^\circ$; $[\alpha]_{365}^{25} -48.1^\circ$.

Isopropylphényl-1-naphtylgermyllithium. Sous atmosphère inerte, on ajoute 9 ml de n-BuLi (0.8 N) à 1.6 g du germane (+)-1-PrPhNpGeH, $[\alpha]_D^{25} +1.6^\circ$ (C_6H_{12}), dans l'éther. Après 40 minutes, on ajoute une solution benzénique de 2.2 g de Ph_3GeBr . Le traitement conduit comme précédemment, donne 837 mg (rdt. 26%) de digermane 1-PrPhNpGeGePh₃, identifié par son spectre de RMN

Cristaux: 390 mg; F. 155–156° C, $[\alpha]_D^{25} + 0.45^\circ$ (C_6H_6), huile: 440 mg; $[\alpha]_D^{25} + 4.7^\circ$; $[\alpha]_{365}^{25} + 15.9^\circ$

(4) Synthèses de diméthylidiphényldi-1-naphtyldigermanes (*MePhNpGe*)₂

À partir de composés racémiques. On dissout 470 mg de (*d,l*)-MePhNpGeH dans 10 ml d'éther sous atmosphère d'azote et on ajoute à la seringue 4 ml de solution 0.45 N de n-BuLi. La solution brune obtenue est décolorée par addition de 490 mg de (*d,l*)-MePhNpGeCl dissous dans le toluène. Après hydrolyse acide et extraction à l'éther, la chromatographie sur alumine permet d'éliminer du germane MePhNpGeH (éluant hexane/benzène 9/1) et d'isoler 622 mg du digermane (*MePhNpGe*)₂ (éluant hexane/benzène 2/1). (rdt. 82%).

IR ($CHCl_3$). le spectre est très voisin de celui du chlorogermane

RMN (CCl_4) les méthyles présentent deux signaux à δ 0.91 et 0.93 ppm

Analyse: Trouvé C, 70.0, H, 5.09, Ge, 24.6 $C_{34}H_{30}Ge_2$ calc C, 69.9, H, 5.18; Ge, 24.9%

Mélange thréo et méso (*MePhNpGe*)₂ ($[\alpha]_D -10.3^\circ$). On part de 457 mg de germane (+)-MePhNpGeH ($[\alpha]_D^{25} +24.1^\circ$) et de 1.65 mmol de n-BuLi. Après 15 minutes on ajoute 650 mg de bromogermane racémique MePhNpGeBr. On recueille 206 mg de digermane (rdt 23%) Rotation spécifique $[\alpha]_D^{25} -10.3^\circ$; $[\alpha]_{365}^{25} -77.1^\circ$ (C_6H_{12}).

RMN. Deux pics égaux à δ 0.91 et 0.93 ppm (CH_3).

Digermane méso On prépare comme précédemment le germyllithium à partir de 468 mg de (+)-MePhNpGeH ($[\alpha]_D +24.1^\circ$) et 1.6 mmol de butyllithium. Après 20 minutes on ajoute 720 mg de menthoxygermane ($[\alpha]_D^{25} -49.0^\circ$, C_6H_{12}) en solution dans l'éther. Après 5 minutes d'agitation, le digermane cristallise en partie (F 147 - 148°C). Après filtration, hydrolyse du filtrat et extraction à l'éther on récupère une nouvelle quantité de digermane (F. 142 - 146°C). Rendement global. 29%. Rotation spécifique $[\alpha]_D^{25} 0^\circ$, $[\alpha]_{365}^{25} +2.1^\circ$ (C_6H_{12})

RMN. Un seul signal pour les méthyles à δ 0.93 ppm.

Digermane thréo ($[\alpha]_D -16.3^\circ$) On utilise 583 mg du germane (+)-MePhNpGeH ($[\alpha]_D^{25} +23.5^\circ$), 2.15 mmol de butyllithium et 920 mg de menthoxygermane (diastéréoisomère le plus soluble: $[\alpha]_D^{25} -57.7^\circ$ (C_6H_{12})). La chromatographie donne 553 mg de digermane (rdt. 48%). F. 102 - 105°C. Rotation spécifique: $[\alpha]_D^{25} -16.3^\circ$, $[\alpha]_{365}^{25} -124^\circ$ (C_6H_{12})

RMN. Un signal unique à δ 0.91 ppm avec un léger épaulement du côté des champs faibles (CH_3).

Digermane thréo ($[\alpha]_D +18.5$) Ce composé est obtenu à partir de 620 mg du germane (–)-MePhNpGeH ($[\alpha]_D^{25} -23.2^\circ$), de 2.58 mmol de n-BuLi et de

1.15 g de menthoxygermane (diastéréoisomère le moins soluble $[\alpha]_D^{25} -49.0^\circ$)
On obtient 780 mg du composé attendu (rdt. 64%). F. 105 - 110°C. Rotation
spécifique: $[\alpha]_D^{25} +18.5^\circ$; $[\alpha]_{365}^{25} +140^\circ$ (C_6H_{12}).

RMN Les méthyles donnent un signal unique à δ 0.91 ppm.

(5) Synthèses de diisopropyldiphényldi-1-naphtyldigermanes (*i*-PrPhNpGe)₂

À partir de composés racémiques On ajoute sous pression d'azote 28 mmol de butyllithium à 8.4 g de germane racémique *i*-PrPhNpGeH et 6.4 g de tétraméthyléthylènediamine. Après 1 h d'agitation, la solution brune obtenue est décolorée par addition de 10.4 g de (*d,l*)-*i*-PrPhNpGeBr dissous dans le benzène. Après 10 minutes, on hydrolyse par l'acide chlorhydrique (10%) et on extrait tous les produits au benzène. La chromatographie sur couche mince et le spectre de RMN montrent la présence de bromogermane et de germane à côté du composé attendu. La chromatographie sur colonne d'alumine permet d'éliminer en tête le germane (\approx 2 g) et de retenir le bromogermane. On recueille 8.7 g (rdt. 52%) de digermane (*i*-PrPhNpGe)₂. F. 79 - 86°C.

IR (CCl₄) On observe toutes les bandes déjà visibles sur le spectre du bromogermane *i*-PrPhNpGeBr.

RMN: Deux doublets (CH₃), *J* 6.7 Hz à δ 1.06 et 0.96 ppm.

Mélange *thréo*- et *méso*-(*i*-PrPhNpGe)₂ ($[\alpha]_D +8.7^\circ$) On prépare le germyllithium à partir de 1.38 g du germane *i*-PrPhNpGeH ($[\alpha]_D^{25} -1.3^\circ$); de 4.5 mmol de *n*-BuLi et de 1.6 ml de THF. Après 15 minutes on ajoute 1.5 g de (*d,l*)-*i*-PrPhNpGeCl dans 5 ml de benzène. Après purification habituelle, on recueille 1.7 g (rdt. 63%) d'une huile très épaisse dont les spectres (IR, RMN) sont identiques à ceux du mélange d'isomères précédent. Rotation spécifique: $[\alpha]_D^{25} +8.7^\circ$ (C_6H_{12}). L'huile peut donner par cristallisation (hexane) des cristaux (F. 88 - 92°C) et une nouvelle huile ($[\alpha]_D^{25} +8.7^\circ$)

Digermane méso. On part de 400 mg de germane $[\alpha]_D +1.71^\circ$ dissous dans 20 ml d'éther et 2 ml de THF. On ajoute 1.37 mmol de *n*-BuLi. Après 10 minutes on verse une solution benzénique de 646 mg de menthoxygermane $[\alpha]_D -77.4^\circ$. Le milieu réactionnel se décolore au bout de 6 h. La chromatographie donne 256 mg de digermane (rdt. 30%), F. 91 - 96°C, de rotation spécifique: $[\alpha]_D^{25} -2.5^\circ$ (C_6H_{12}) La recristallisation donne un composé F. 128 - 138°C; $[\alpha]_D^{25} -1.25^\circ$.

RMN: On note deux doublets inégaux à δ 1.06 et 0.97 ppm; *J* 6.7 Hz (CH₃).

Digermane thréo Le germyllithium est préparé à partir de 1.25 g de germane $[\alpha]_D -0.85^\circ$ et de 3.5 mmol de *n*-BuLi dans 2.5 ml de THF et 5 ml d'éther. On ajoute ensuite 1 g de menthoxygermane ($[\alpha]_D -74.8^\circ$ (C_6H_6)) et on hydrolyse après 3 h. La chromatographie permet de récupérer 370 mg de germane et 380 mg de digermane (rdt. 17%) de rotation spécifique: $[\alpha]_D^{25} +17.6^\circ$; $[\alpha]_{365}^{25} +106^\circ$ (C_6H_{12}).

RMN: Deux doublets à δ 1.04 et 0.96 ppm; *J* 6.7 Hz (CH₃).

(6) Réaction des iodures d'alkyle avec les germyllithiums asymétriques

L'iodure de méthyle et l'iodure d'éthyle sont traités par le mercure pour éliminer l'iode libre. Après filtration, ils sont conservés à l'obscurité sur des fils de cuivre.

Réaction de l'iodure de méthyle avec i-PrPhNpGeLi Le germyllithium est préparé à partir de 420 mg de germane $[\alpha]_D^{25} +1.6^\circ$ dissous dans 3 ml d'éther et 2 ml de THF et de 1.3 éq de n-BuLi. Après 15 minutes on ajoute en une fois une solution de 0.5 ml de CH_3I dans 2 ml d'éther. Après hydrolyse et extraction, on peut identifier en CPV 3 pics: R_3GeH , R_3GeCH_3 et R_3GeI ; la chromatographie sur couche mince montre 3 taches ($\text{R}_3\text{GeH} + \text{R}_3\text{GeCH}_3$), $(\text{R}_3\text{Ge})_2$, R_3GeI ainsi que des polymères. La chromatographie sur colonne d'alumine donne 86 mg d'un mélange ($\text{R}_3\text{GeH} + \text{R}_3\text{GeCH}_3$) et 250 mg de digermane (rdt. 58%). Rotation spécifique $[\alpha]_D^{25} +0.13^\circ$.

Réaction de l'iodure d'éthyle avec MePhNpGeLi On prépare le germyllithium à partir de 772 mg de germane $[\alpha]_D^{25} +24.1^\circ$ et de 1 éq de n-BuLi dans 5 ml d'éther. Après 20 minutes, on ajoute 1 ml de $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ dilué par 2 ml d'éther. La purification habituelle donne 310 mg d'une huile $[\alpha]_D^{25} -1.67^\circ$ contenant des traces de germane et dont le spectre de RMN révèle être le méthyléthylphényl-1-naphtylgermane: 1 pic à δ 0.73 (Me) et un multiplet mal résolu à 1.1 - 1.5 ppm (C_2H_5). On obtient ensuite 240 mg (rdt. 31%) d'un digermane sans activité optique, F. 140 - 144°C.

RMN: Un seul signal (CH_3) pour δ 0.93 ppm.

Bibliographie

- 1 A G. Brook and G J D Peddle, *J Amer Chem Soc*, 85 (1963) 2338
- 2 (a) C Eaborn, R E E Hill and P Simpson, *J Organometal Chem*, 15 (1968) F1,
(b) C Eaborn, R E E Hill and P Simpson, *J. Organometal Chem*, 37 (1972) 267
- 3 (a) R Corriu et J Massé *J Organometal Chem* 35 (1972) 51,
(b) R. Corriu et G Lanneau, *J Organometal Chem* 64 (1974) 63
- 4 F. Carré et R. Corriu, *J Organometal Chem*, 65 (1974) 343
- 5 F. Basolo and R Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2nd Edn, John Wiley and Sons Inc New York 1965 Ch 5
- 6 F Carré et R. Corriu, *J Organometal Chem*, 25 (1970) 395
- 7 A G. Brook, *J Amer Chem Soc*, 85 (1963) 3051
- 8 C Eaborn, R E E Hill and P Simpson *J Organometal Chem*, 37 (1972) 275
- 9 C Eaborn, R.E E. Hill, P. Simpson, A.G. Brook and D MacRae, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 241
- 10 R. Waack M A Doran, E B Baker and G A Olah, *J. Amer Chem Soc*, 88 (1966) 1272
- 11 H. Gilman and C.W. Gerow, *J Amer Chem Soc*, 78 (1956) 5435