

### Preliminary communication

## FORMATION INATTENDUE DE DIGERMANE OPTIQUEMENT ACTIF AU COURS DE LA REACTION DE SUBSTITUTION DES GERMANES PAR LE CHLORURE DE BENZYL-MAGNESIUM ACTIVE PAR LES COMPLEXES DU NICKEL

FRANCIS CARRE et ROBERT CORRIU

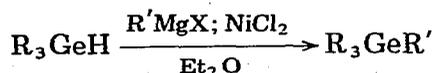
*Laboratoire des Organométalliques, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier-Cedex (France)*

(Reçu le 29 avril 1974)

### Summary

An optically active digermene is obtained in the reaction of  $\text{PhCH}_2\text{MgCl}$  (activated by a  $\text{Ni}^{\text{II}}$  complex) with  $\alpha\text{-NpPhMeGeH}$ . This observation indicates the formation of a  $\text{GeMgX}$  reagent and its activation by  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , allowing cleavage of the  $\text{Ge-H}$  bond with retention of configuration.

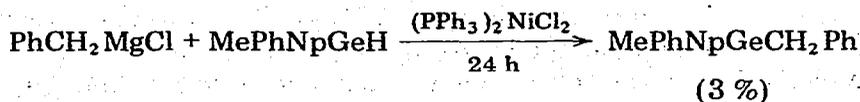
Dans une publication précédente [1], nous avons montré que les réactifs de Grignard, activés par les sels ou les complexes du nickel, peuvent substituer la liaison  $\text{Ge-H}$  des germanes:



Ces réactions ont des vitesses et des rendements très différents suivant l'organomagnésien considéré. Nous montrons ici que le chlorure de benzyl-magnésium est peu réactif mais qu'il conduit dans certains cas à la formation de digermene parallèlement au produit de substitution normalement attendu.

### Résultats expérimentaux et discussion

Avec des quantités catalytiques de  $\text{NiCl}_2$  ( $\text{NiCl}_2$ , 0.1 équ.; germane, 1 équ.;  $\text{PhCH}_2\text{MgCl}$ , 20 équ.), on n'observe généralement aucune substitution des germanes  $\text{MePhNpGeH}$  et  $i\text{-PrPhNpGeH}$  après plusieurs jours. Dans les mêmes proportions,  $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$  permet d'observer la formation de 3 à 4% de composés de substitution avec les germanes  $\text{MePhNpGeH}$  et  $\text{Ph}_3\text{GeH}$ :



Afin d'isoler les produits de substitution et les composés secondaires qui apparaissent en chromatographie sur couche mince, nous avons effectué les réactions avec des quantités élevées de  $\text{NiCl}_2$  ou de complexe  $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$ . Dans ces conditions, en partant de germane optiquement actif, nous avons isolé, parallèlement au benzyl-germane, un digermane doué d'activité optique (Tableau 1).

Comme pour les autres réactifs de Grignard, il est possible d'établir que la stéréochimie de la réaction de substitution est la rétention de la configuration de l'atome de germanium (Schéma 1). Le benzyl-germane  $[\alpha]_D +6.1$  est formé avec

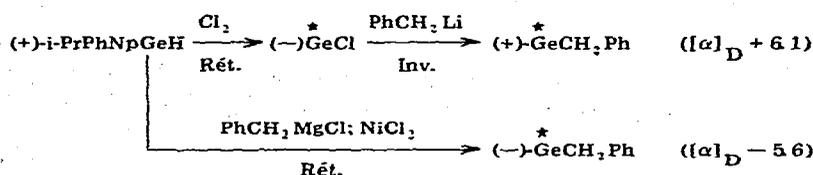
TABLEAU I

PRODUITS DE SUBSTITUTION ET COMPOSÉS SECONDAIRES DES RÉACTIONS DE  $\text{PhCH}_2\text{MgCl}$  AVEC  $\text{MePhNpGeH}$  CATALYSÉES PAR  $\text{NiCl}_2$  ET  $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$

Germane $\text{R}_3\text{GeH}$	$[\alpha]_D^{25}$	Catalyseur	Composés obtenus et rendements				
				$\text{R}_3\text{GeCH}_2\text{Ph}$ (%)	$[\alpha]_D^{25}$	$\text{R}_3\text{GeGeR}_3$ (%)	$[\alpha]_D^{25}$
<i>i</i> -PrPhNpGeH	+ 1.6	$\text{NiCl}_2$	1.3 éq.	38	- 5.6	0	—
MePhNpGeH	+ 24.1	$\text{NiCl}_2$	1.3 éq.	23	+ 4.7	16	- 16.2
MePhNpGeH	+ 25.1	$(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$	1.5 éq.	54	+ 9.0	22	- 17.8

inversion de la configuration puisqu'il est connu que les chlorogermanes réagissent avec inversion en présence de nombreux organométalliques [2, 3]. Le chlorure de benzyl-magnésium activé par  $\text{NiCl}_2$  donne par conséquent une réaction avec rétention.

Schéma 1



Le digermane  $(-)\text{-[MePhNpGe]}_2$  peut être obtenu par une autre méthode à partir de deux menthoxy-germanes diastéréoisomères par l'intermédiaire d'un germyllithium (Schéma 2) [4].

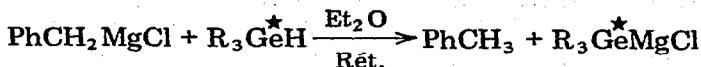
Schéma 2



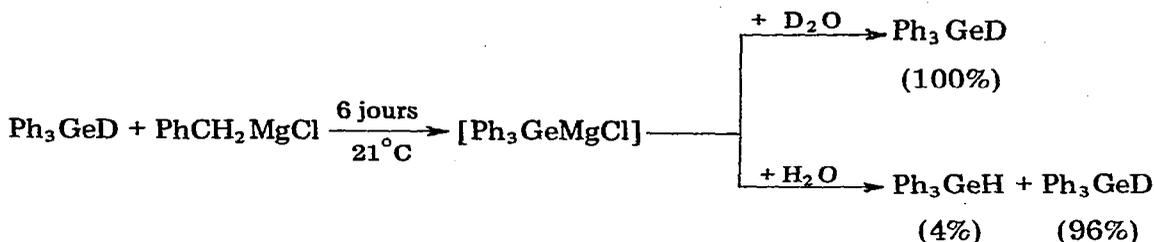
L'un des centres asymétriques garde sa configuration tandis que le menthoxy-germane  $[\alpha]_D - 57.7$  subit une inversion de la configuration au niveau du germanium. Cette méthode indique que le passage du (+)-germane au centre asymétrique  $(-)\text{-[MePhNpGe]}_2$  correspond à une rétention de configuration. Par

conséquent, les réactions de  $\text{PhCH}_2\text{MgCl}$  en présence de  $\text{NiCl}_2$  ou de  $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$  conduisent à un digermane "threo" avec rétention de la configuration au niveau de chaque atome de germanium.

Nous pensons que la formation de digermane est due à une petite quantité de chlorure de germyle-magnésium formé par métallation de la liaison Ge—H:

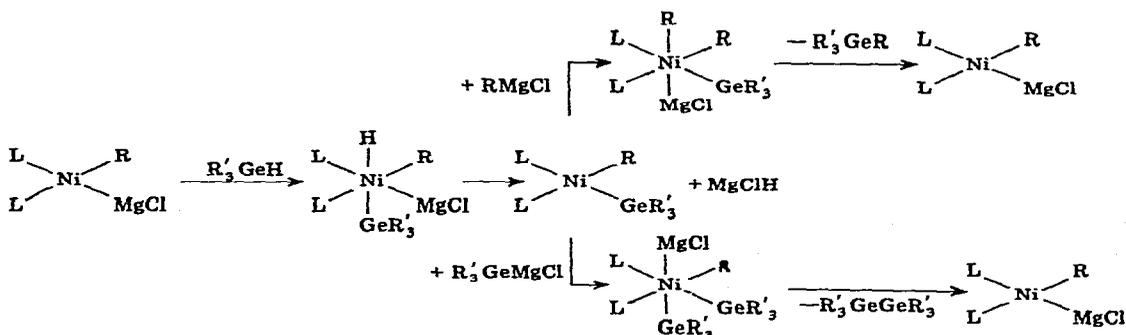


Cette réaction de métallation a déjà été invoquée par Glocking [5] et prouvée par Gilman [6] dans le cas du magnésien d'allyle. Les propriétés des Grignard d'allyle et de benzyle étant comparables, on devrait donc s'attendre à cette analogie. Nous avons mis en évidence le pourcentage de métallation dans le cas de  $\text{PhCH}_2\text{MgCl}$  seul dans l'éther:



Comme pour la métallation des germanes par le butyllithium, il est probable que la métallation par le Grignard de benzyle se fait aussi avec rétention de la configuration. A partir du moment où l'espèce  $\text{MePhNpGe}^*\text{MgCl}$  est formée dans le milieu réactionnel, nous pouvons penser qu'elle entre en compétition avec le magnésien  $\text{PhCH}_2\text{MgCl}$ . On observe ainsi la formation simultanée de benzylgermane et de digermane (Schéma 3).

Schéma 3



( $\text{R}'_3 = \text{Me, Ph, Np}$ ,  
 $\text{R} = \text{PhCH}_2$ )

Dans le cas du germane  $i\text{-PrPhNpGeH}$ , nous n'avons pas observé la formation de digermane. Ce fait est en accord avec la difficulté plus grande que l'on a observé dans la métallation de ce germane par le butyllithium [4].

## Conclusion

Nous avons vu que l'espèce  $\text{MePhNpGe}^*\text{MgCl}$  réagit en présence de  $(\text{PPh}_3)_2\text{-NiCl}_2$  avec la même stéréochimie que les réactifs de Grignard (rétention). Il semble par conséquent que le phénomène de l'activation par les sels ou complexes du nickel n'est pas limité aux organométalliques à liaison carbone—magnésium: vis-à-vis du nickel, la liaison Ge—Mg peut également conduire à des additions oxydantes.

## Bibliographie

- 1 F. Carré et R. Corriu, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) 49.
- 2 (a) C. Eaborn, R.E.E. Hill and P. Simpson, *Chem. Commun.*, (1968) 1077.  
(b) C. Eaborn, R.E.E. Hill and P. Simpson, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 251.
- 3 F. Carré et R. Corriu, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 395.
- 4 F. Carré et R. Corriu, *J. Organometal. Chem.*, in press.
- 5 F. Glockling and K.A. Hooton, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3509.
- 6 H. Gilman and E.A. Zuech, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 3035.